

ZMIANY ILOŚCIOWE MANGANU W GLEBIE NAWOŻONEJ OSADEM ŚCIEKOWYM

Monika Jakubus

Katedra Gleboznawstwa, Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu

Wstęp

Obecnie, powszechnie propagowana jest tendencja do zwiększonego wykorzystania osadów ściekowych na cele rolnicze co wynika z faktu, iż stanowią one cenne źródło materii organicznej oraz makro- i mikroskładników pokarmowych dla roślin. Ekologiczne i nawozowe oddziaływanie osadów ściekowych na glebę ściśle związane jest z formami pierwiastków w jakich one występują. W tym aspekcie zwraca się uwagę na zmiany ilościowe pomiędzy połączeniami metali łatwo i wolno rozpuszczalnymi, których określenia dokonuje się przy wykorzystaniu metod ekstrakcji sekwencyjnej [DUBE i in. 2001]. Techniki te według BOGACZA [1996] umożliwiają rozdzielić ogólną ilość pierwiastka w glebie na poszczególne frakcje charakteryzujące różne typy tworzonych połączeń, co z kolei pozwala na lepszą ocenę ich dostępności dla roślin, w porównaniu do ogólnych zawartości czy też pojedynczej ekstrakcji. Literatura traktująca o przemianach w glebie jakim podlegają połączenia metali wprowadzonych z osadami ściekowymi, generalnie nie porusza tematyki manganu. Wynikać może to z faktu, iż jest on bezpośrednio odpowiedzialny za zanieczyszczenie środowiska będąc jednocześnie niezbędnym mikroelementem dla roślin.

W związku z powyższym podjęto badania mające na celu określenie zmian ilościowych manganu w glebie nawożonej osadem ściekowym przy wykorzystaniu metody analizy sekwencyjnej.

Materiał i metody badań

Badania przeprowadzono na materiale glebowym pochodzącym z 3 letniego doświadczenia polowego zlokalizowanym w Rolniczym Zakładzie Doświadczalnym w Złotnikach (szer. geog. 52°29', dł. geogr. 16°50'). Doświadczenie założono w oparciu o metodę bloków losowych w czterech powtórzeniach dla każdego obiektu. Zastosowane dawki osadu wynosiły 4 t s.m.·ha⁻¹ co 2 lata (obiekt 1) oraz 8 t s.m.·ha⁻¹ co roku (obiekt 2). Kontrolę stanowiła gleba nawożona NPK, która według WRB (Toruń 2003) została sklasyfikowana jako gleba płowa (Albic Luvisols). Jej warstwę orną tworzył piasek gliniasty lekki o pH 5,6 w 1 mol KCl·dm⁻³ oraz o zawartości węgla organicznego (C org.) 6,68 g·kg⁻¹ i azotu ogólnego

(N og.) $0,6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Do oznaczenia właściwości fizyko-chemicznych gleby wybrano metody powszechnie stosowane w analityce chemiczno-rolniczej. Osady ściekowe wykorzystane w doświadczeniu w latach badań pochodziły z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w Szamotułach. Ich wybrane właściwości zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1; Table 1

Charakterystyka osadów ściekowych wykorzystanych w doświadczeniu
Characteristics of sewage sludges used in experiment

Parametr; Parameter	Zawartość w latach badań Content in years of study		
	2001	2002	2003
pH _{H₂O}	6,52	6,63	6,59
Sucha masa; Dry matter ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	187,6	203,6	174,5
Materia organiczna; Organic matter ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.; DM)	788,0	718,0	754,0
C org.; Organic C ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.; DM)	325,0	295,1	310,6
N og.; Total N ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.; DM)	60,5	62,3	62,7
Mn ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.; DM)	176,1	223,2	200,4

Oznaczenie odczynu, zawartości węgla i azotu w osadach dokonano według metod przyjętych dla gleby. Suchą masę określono metodą suszarkową w temperaturze 105°C a materię organiczną przez straty na żarzeniu w temperaturze 550°C przez 8 godzin. Celem oznaczenia ogólnej zawartości manganu w osadach ściekowych próbki spalono w temperaturze 450°C , popiół rozpuszczono w stężonym kwasie fluorowodorowym a całość odparowano do sucha, następnie pozostałość przeniesiono ilościowo roztworem $2 \text{ mol HNO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$. Pobrane próbki glebowe pochodzące z poszczególnych obiektów doświadczenia po wysuszeniu w temperaturze pokojowej przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm i poddano sekwencyjnej analizie chemicznej metodą ZEIENA i BRÜMMERA [1989], której schemat prezentuje tabela 2.

Tabela 2; Table 2

Schemat sekwencyjnej ekstrakcji manganu metodą ZEIENA i BRÜMMERA [1989]
Scheme of manganese sequential extraction procedure by ZEIENA and BRÜMMERA [1989]

Nr frakcji Fraction No	Nazwa frakcji Description	Odczynnik ekstrahujący Extracting agent	
I	ruchliwa; mobile	$1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$,	pH = 7,0
II	wymienna; exchangeable	$1 \text{ mol NH}_4\text{OAc} \cdot \text{dm}^{-3}$,	pH = 6,0
III	związana z MnO_x bound to MnO_x	$1 \text{ mol NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ + $1 \text{ mol NH}_4\text{OAc} \cdot \text{dm}^{-3}$,	pH = 6,0
IV	związana z substancją organiczną organically complexed	$0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{EDTA}$,	pH = 4,6
V	związana z amorficznymi FeO_x bound to amorphous FeO_x	$0,2 \text{ mol NH}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$; Oxalate,	pH = 3,25
VI	związana z krystalicznymi FeO_x bound to crystalline FeO_x	$0,2 \text{ mol NH}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$; Oxalate + $0,1 \text{ mol ascorbic acid}$,	pH = 3,25
VII	residualna; residual	HF	

Zawartość metalu we frakcjach od I do VI oznaczano bezpośrednio w uzyskanych wyciągach, natomiast dla frakcji VII przyjęto tok postępowania jak dla ogólnych zawartości. Ogólne ilości manganu, jak również we frakcjach, oznaczono techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA). Wyniki przedstawione w pracy są średnimi z czterech powtórzeń dla obiektów.

Wyniki

Na wstępie omówienia wyników podkreślenia wymaga fakt, iż uzyskane wartości dla poszczególnych obiektów charakteryzowały się małą zmiennością w kolejnych latach badań, co miało miejsce zarówno w przypadku ilości ogólnej manganu jak i jego zawartości w wydzielonych sekwencyjnie frakcjach. W związku z powyższym w pracy zaprezentowano w formie tabelarycznej (tab. 3) uśrednione dane dla obiektów doświadczenia z 3 lat badań.

Nieznaczne różnice odnotowano również w zawartościach ogólnych pierwiastka, które przyjmowały zbliżone wartości bez względu na zastosowaną dawkę osadu ściekowego, tj. 466,3 mg·kg⁻¹ na obiekcie 1 wobec 485,8 mg·kg⁻¹ na obiekcie 2 (tab. 3). Analizując wpływ 4 ton osadu na zmiany ilościowe manganu w rozkładzie frakcyjnym stwierdzono, iż w zasadniczy sposób wyrażony on został podwyższeniem ilości metalu w połączeniach z tlenkami manganu (Fr. III) o 10,3% oraz w pozostałości (Fr. VII) o 24,5%, a także spadkiem koncentracji metalu o 21,5% we frakcji VI w stosunku do obiektu kontrolnego (tab. 3). Znacznie wyraźniej uwidocznione zostało działanie 8 t osadu na rozdział pierwiastka, czego wyrazem był 3 i 2-krotny wzrost wartości pierwiastka odpowiednio we frakcji ruchliwej (Fr. I) oraz wymiennej (Fr. II) wobec zawartości stwierdzonych dla odpowiednich połączeń w próbkach glebowych obiektu kontrolnego (tab. 3).

Tabela 3; Table 3

Zawartość manganu (mg·kg⁻¹) we frakcjach badanych gleb
(średnia z 3 lat)

Content of manganese (mg·kg⁻¹) in fractions of investigated soils
(mean for 3 years)

Obiekt doświadczenia Object of experiment	Fracje; Fractions							Ogólna ilość Total amount
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
Kontrola; Control	20,5	17,4	196,5	18,8	134,3	22,3	33,9	443,7
SD	3,6	1,9	2,1	0,4	5,8	3,8	0,8	4,9
V (%)	17,4	11,3	1,1	2,2	4,3	16,9	2,4	1,1
1	20,0	15,8	216,7	19,8	131,4	17,5	42,2	463,3
SD	3,0	1,6	2,5	0,6	5,9	0,8	3,3	8,6
V (%)	14,9	9,8	1,2	3,1	4,5	4,4	7,9	1,8
2	56,4	39,0	184,4	24,2	130,6	16,1	35,0	485,8
SD	8,4	2,1	3,1	0,4	5,5	0,9	2,2	1,4
V (%)	14,8	5,3	1,7	1,7	4,2	5,6	6,1	0,3

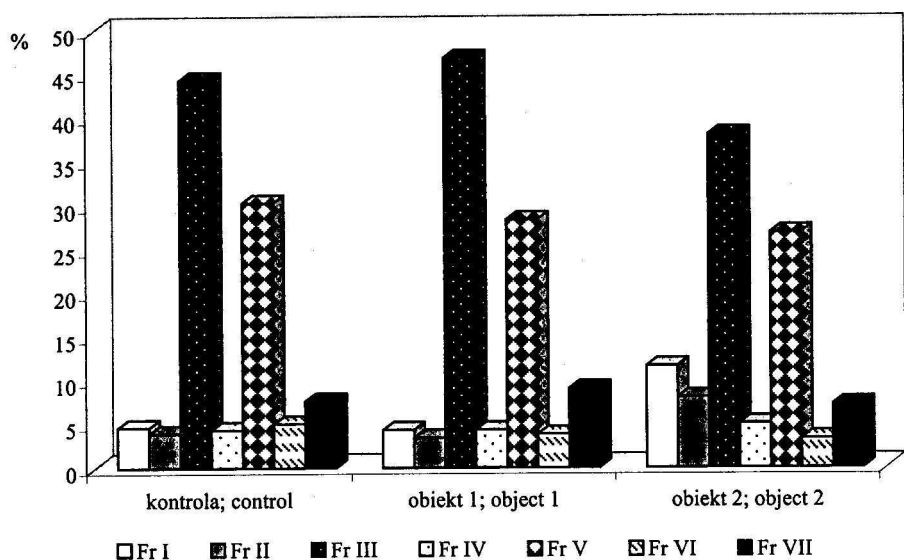
SD – odchylenie standardowe; standard deviation

V – współczynnik zmienności (%); variation coefficient (%)

Dawka ponadnormatywna osadu (8 t) spowodowała również podwyższenie (o 28,7%) ilości manganu związanego z substancją organiczną (Fr. IV) w porów-

naniu z tą określoną dla gleby nawożonej NPK. Coroczne stosowanie 8 t osadu ściekowego wpłynęło także na obniżenie się zawartości metalu w stosunku do ilości stwierdzonych w próbkach glebowych z obiektu kontrolnego. Zjawisko to zaobserwowano w przypadku frakcji III, V oraz VI, przy czym dla tej ostatniej spadek ilości manganu był najwyraźniejszy bo o 38,5% (tab. 3).

Zgodnie z oczekiwaniami, niezależnie od wariantu nawozowego, najwyższe zawartości badanego pierwiastka stwierdzono w połączeniach z tlenkami manganu (Fr. III), które kształtowały się na poziomie 184,4–216,7 mg·kg⁻¹ oraz amfoterycznymi tlenkami żelaza (Fr. V) wahającymi się w zakresie od 130,6 do 134,3 mg·kg⁻¹. Wartości te korespondowały z najwyższymi procentowymi udziałami w zawartości ogólnej manganu na poszczególnych obiektach doświadczenia, które wynosiły od 38,0 do 46,8% we frakcji III oraz od 26,9 do 30,3% we frakcji V (rys. 1).



Rys. 1. Procentowy udział manganu w uzyskanych frakcjach w ilości ogólnej metalu
Fig. 1. Percentage of manganese in obtained fractions related to its total content

Mówiąc o przemianach połączeń manganu w glebach istotną rolę odgrywa odczyn. Wartości pH dla kontroli w pierwszym roku badań wynosiły 5,60 a w ostatnim 5,44, natomiast pod wpływem zastosowanych dawek osadu ściekowego kształtowały się w latach badań od 5,40 do 5,25 przy 4 tonach oraz od 5,70 do 5,47 przy 8 tonach. Jak wskazują powyższe dane, właściwość ta nie podlegała zasadniczym zmianom w okresie przeprowadzonego doświadczenia oraz nie stwierdzono jej istotnego wpływu na ilości ogólne manganu oraz we frakcjach. Ponadto, przeanalizowano również zależności między ogólnymi zawartościami pierwiastka a jego ilościami w wydzielonych sekwencyjnie frakcjach. W przypadku dawki 4 t osadu ściekowego wystąpił związek między ogólną zawartością metalu a jego ilością we frakcji III ($r = 0,876^*$) oraz frakcji V ($r = 0,978^{**}$). Natomiast przy dawce 8 t stwierdzono wpływ całkowitych ilości manganu na jego zawartość we frakcji I ($r = 0,974^{**}$), IV ($r = -0,997^{**}$) oraz VI ($r = -0,9819^{**}$).

Dyskusja

Stosowanie rolnicze osadów ściekowych warunkowane jest między innymi ogólnymi zawartościami metali ciężkich, które to wartości nie są jednak najlepszym wskaźnikiem biodostępności oraz ruchliwości pierwiastków w glebie. W związku z tym bardziej celową wydaje się być analiza połączeń pierwiastków w jakich występują one w osadach ściekowych oraz glebach nawożonych nimi, ze szczególnym uwzględnieniem frakcji metali łatwo uwalnianych do roztworu glebowego. Stanowią one z jednej strony potencjalne źródło składnika dla rośliny, a z drugiej zagrożenie dla całego ekosystemu glebowego. Mangan pomimo, iż spełnia kryteria kwalifikujące go do grupy metali ciężkich nie jest postrzegany jako jej przedstawiciel, a przede wszystkim jako niezbędny mikroelement dla roślin. Jak twierdzi KABATA-PENDIAS i PENDIAS [1999] zanieczyszczenie gleb manganem wiąże się z jego formą, a nie z ilością. Ponadto autorzy wskazują, iż między innymi w warunkach zastosowania odpadów komunalnych może pojawić się w glebach nadmierna ilość łatwo rozpuszczalnego manganu. W świetle badań własnych powyższa sugestia znajduje swoje potwierdzenie. W przyjętej metodzie, połączenia manganu istotne z punktu widzenia praktyki rolniczej, obejmują frakcje od I do III, charakteryzujące formy pierwiastków relatywnie szybko uruchamiane do roztworu glebowego. Opierając się na sumie zawartości Mn w powyższych frakcjach najwyższe wartości wynoszące $279,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ przyjmowała ona dla gleb z zastosowaną dawką 8 t s.m. osadu co roku, a najniższe – $234,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ dla obiektu kontrolnego. W tym aspekcie na szczególną uwagę zasługują łatwo rozpuszczalne kompleksy metaloorganiczne (Fr. I), które z jednej strony sprzyjają dostępności składnika dla roślin a z drugiej mogą stymulować jego migrację w głąb profilu. Na możliwość wymycia metali w połączeniach z labilnymi związkami organicznymi do niższych poziomów wskazują badania MCBRIDE i in. [1997] przeprowadzone na glebie nawożonej przez 15 lat osadami ściekowymi. O zwiększonej aktywności i podatności połączeń manganu na przemiany w warunkach zastosowanego osadu ściekowego sugeruje nie tylko zwiększona ilość pierwiastka we wspominatej frakcji I czy II, ale równocześnie towarzyszący temu spadek zawartości we frakcji VI, czyli połączeniach trudno rozpuszczalnych.

Abstrahując od wpływu zastosowanych dawek osadów ściekowych, rozkład frakcyjny manganu był jednakowy dla wszystkich obiektów doświadczenia czego wyrazem były najwyższe zawartości w połączeniach z tlenkami manganu (Fr. III) oraz z amorficznymi tlenkami żelaza (Fr. V). W tym kontekście zaprezentowane wyniki z badań własnych są tożsame z danymi literaturowymi [KARCZEWSKA 1995; JAKUBUS i in. 1996; STRZYSCZ i in. 2004]. Z kolei uzyskane, wybiórcze związki między ogólnymi zawartościami manganu, a jego ilościami w poszczególnych frakcjach nie w pełni potwierdzają doniesienia innych autorów [KALEMBASA i in. 2001].

Wnioski

1. W oparciu o metodę ekstrakcji sekwencyjnej stwierdzono, iż mangan dominował w połączeniach z tlenkami manganu oraz amorficznymi tlenkami żelaza, co było zjawiskiem charakterystycznym dla wszystkich obiektów doświadczenia niezależnie od roku badań.

2. Zastosowanie dawki osadu ściekowego w ilości $8 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ co roku spowodowało wzrost zawartości manganu w połączeniach łatwo ulegających rozpuszczeniu oraz związanych z materią organiczną.

Literatura

BOGACZ W. 1996. *Badania nad formami mikroelementów w glebach Belgii. Cz. I. Procedura frakcjonowania metali w glebach. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 434: 1011–1015.

DUBE A., ZBYTNIIEWSKI R., KOWALKOWSKI T., CUKROWSKA E., BUSZEWSKI B. 2001. *Adsorption and migration of heavy metals in soil. Polish J. Environm. Studies* 10(1): 1–10.

JAKUBUS M., CZEKAŁA J., BLECHARCZYK A. 1996. *Wpływ wieloletniego nawożenia na frakcje mikroelementów w glebie. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 434: 443–448.

KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* PWN Warszawa: 398 ss.

KALEMBASA D., PAKUŁA K., BECHER M. 2001. *Sekwencyjnie wydzielone frakcje żelaza i manganu z gleb wzbogaconych w żelazo. Roczn. Glebozn. L II, Suplement:* 183–190.

KARCZEWSKA A. 1995. *Formy wybranych metali w poziomach powierzchniowych i podpowierzchniowych gleb zanieczyszczonych emisjami hut miedzi. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 418: 481–487.

MCBRIDE M., RICHARDS B., STEENHUIS T., RUSSO J., SAUVE S. 1997. *Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. Soil Science* 62(7): 487–500.

STRZYSZCZ Z., FERDYN M., GAJDA B. 2004. *Zastosowanie analizy specjacyjnej do oceny zagrożenia gleb przez depozycję żelaza i manganu. Mat. konf. „Żelazo i mangan w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne”. Warszawa 26–27 V: 39.*

WORLD REFERENCE BASE FOR SOIL RESOURCES 2003. Polish Soil Science Society, Toruń.

ZEIEN H., BRÜMMER G.W. 1989. *Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Boden. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 59(1): 505–510.

Słowa kluczowe: gleby, mangan, osad ściekowy, nawożenie, ekstrakcja sekwencyjna

Streszczenie

Ekologiczne oddziaływanie osadów ściekowych na glebę ściśle związane jest z formami metali w jakich one występują. W tym aspekcie, uwagę zwraca się na zmiany ilościowe pomiędzy połączeniami metali łatwo i wolno rozpuszczalnymi. Niniejsza praca prezentuje wyniki z 3-letniego doświadczenia polowego dotyczącego ilościowych zmian manganu w poszczególnych frakcjach gleby poziomu

próchnicznego nawożonej osadami ściekowymi w dawce 4 t co 2 lata oraz 8 t co rok. W pracy wykorzystano analizę sekwencyjną według ZEIEN i BRÜMMER [1989]. Stwierdzono, iż niezależnie od obiektu doświadczenia jak i roku badań największa ilość manganu była związana z tlenkami manganu (Fr. III) oraz z amorficznymi tlenkami żelaza (Fr. V). Wartym odnotowania jest 2–3-krotny wzrost ilości manganu w połączeniach łatwo rozpuszczalnych (Fr. I i II) jaki nastąpił pod wpływem 8 t osadu ściekowego w porównaniu do ilości odnotowanej we frakcjach gleby kontrolnej.

QUANTITATIVE CHANGES OF MANGANESE IN SOIL AFTER SEWAGE SLUDGE APPLICATION

Monika Jakubus

Department of Soil Science, Agricultural University, Poznań

Key words: soils, manganese, sewage sludges, fertilization, sequential extraction

Summary

Ecological effects of sewage sludge on soil are closely related to forms of metals in which they occur in the environment. The attention is focused on quantitative changes between the combinations of readily and sparingly soluble metals. The current paper reports the results of three-year field experiments dealing with quantitative changes of manganese in particular chemical fractions of the soil humus horizon under sewage sludge application. The effect of various levels of sludge application (4 t DM/2 years and 8 t DM year) was studied. In order to perform this task the sequential extraction method according to ZEIEN and BRÜMMER [1989] was used. It was proved, that the highest amounts of manganese were bound to MnO_x (Fr. III) and to amorphous FeO_x (Fr. V). Such a tendency to distribution of manganese among obtained fractions was observed independently of experiment object and year of investigations. Worth to be pointed is 2–3 fold increase of manganese content in easily soluble fractions (I and II) under the influence of 8 t sewage sludge in comparison to the amount noticed in soil of control.

Dr inż. **Monika Jakubus**
Katedra Gleboznawstwa
Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego
ul. Wojska Polskiego 71 F
60-625 POZNAŃ
e-mail: monja@owl.au.poznan.pl